

PCT/JP00/03041

07.07.00

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/3041

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年12月15日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第355551号

出願人
Applicant(s):

イビデン株式会社

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a)OR(b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062

【書類名】 特許願

【整理番号】 H11YAHP013

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 3/14

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 伊藤 康隆

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 平松 靖二

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代表者】 岩田 義文

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第251843号

【出願日】 平成11年 9月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705255

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボン含有窒化アルミニウム焼結体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークが検出できるカーボンとの両方を含有することを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 2】 X線回折チャート上ではピークを検出できないか検出限界以下であるカーボンは、非晶質カーボンまたは窒化アルミニウム結晶相に固溶したカーボンのいずれかであり、ピークが検出できるカーボンは、結晶質カーボンであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 3】 結晶質カーボンと非晶質のカーボンの両方を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 4】 前記カーボンを合計で 200～5000ppm含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 5】 前記マトリックス中に、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および希土類酸化物のいずれか少なくとも 1 種からなる焼結助剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 6】 JIS Z 8721 に規定される明度が N4 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホットプレート、静電チャック、ウエハプロバまたはサセプタなどの構成用材料として、主に半導体産業において用いられる窒化アルミニウム焼結体に関し、特に、電極パターン等の隠蔽性、高温での体積抵抗率および熱伝導率、ならびに、サーモピュアによる温度測定精度に優れる、カーボンを含有する窒

化アルミニウム焼結体を提案する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

エッチング装置や、化学的気相成長装置等を含む半導体製造、検査装置においては、従来、ステンレス鋼やアルミニウム合金などの金属製基材を用いたヒータや、ウエハプロバ等が用いられてきた。

しかしながら、金属製のヒータでは温度制御特性が悪く、また厚みも厚くなるため重く嵩張るという問題があり、腐食性ガスに対する耐蝕性も悪いという問題を抱えていた。

【0 0 0 3】

これに対し、特開平 1 1 - 4 0 3 3 0 号公報では、金属製のものに代えて、窒化アルミニウムなどのセラミックを使用したヒータが提案されている。

ところが、このヒータを構成する基材の窒化アルミニウム自体は、一般に白色または灰白色であることから、ヒータやサセプタとしては好ましくない。むしろ、黒色の方が輻射熱量が大きいため、この種の用途には適しており、また、電極バターンの隠蔽性が高いため、ウエハプロバや静電チャックには特に好適であった。さらに、ヒータの表面温度の測定は、サーモピュア（表面温度計）で行われるが、白色や灰白色の場合、輻射量が一定にならず、正確な温度測定が不可能であった。

【0 0 0 4】

このような求めに応じて開発された特開平 9 - 4 8 6 6 8 号公報等に記載の従来の発明の中には、セラミック基材中に X 線回折チャート上の $44 \sim 45^\circ$ の位置にピークが検出されるような結晶質のカーボンを添加したものが提案されている。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような結晶質のカーボン（グラファイト）を添加した従来のセラミック基材は、高温時での体積抵抗率が、例えば、 500°C の高温領域で $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満に低下するという問題点があった。

また、窒化アルミニウム自体が、高温領域で熱伝導率が低下するという問題もあり、これも解決する必要があった。

【0006】

本発明の目的は、上述した従来技術が抱えている問題点を解決することであり、特に500℃程度の高温時における体積抵抗率が少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、しかも高温時の熱伝導率を $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上とすることができ、さらには隠蔽性、大輻射熱量およびサーモピュアによる測定精度を保証することができる窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、ホットプレート、静電チャック、ウエハプローバ、サセプタ等として有用な窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の要請に応えるために開発された窒化アルミニウム焼結体に関し、特に、窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークの検出ができるカーボンの両方を含有するカーボン含有窒化アルミニウム焼結体である。

【0008】

なお、本発明においては、結晶質カーボンと非晶質カーボンの両方を含有することが好ましい実施形態であり、こうした両方のカーボンを合計で200～5000ppm含有することが好ましい。また、マトリックス中には、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物や希土類酸化物のいずれか少なくとも一種を含有することが好ましく、JIS Z 8721に規定される明度がN4以下であるカーボン含有窒化アルミニウム焼結体とすることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

さて、発明者らの研究によれば、X線回折チャート上において、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、特に $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ の位置でピークが検出されるようなカーボン含有する窒化アルミニウム焼結体は、高温（500℃）における体積抵抗率が、 $0.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下するために、加熱時に発熱体パターン間

や電極パターン間で短絡が発生してしまうことがわかった。

【0010】

この理由は、窒化アルミニウム焼結体は、高温で体積抵抗率が低下することに加え、結晶質カーボンは、金属結晶に類似した結晶構造を持ち、かつ、高温での電気伝導性が大きいため、この2つの特性が相乗的に作用し合って上記のような短絡を招くものと考えられる。

【0011】

このことについて発明者らはさらに研究をつづけた結果、カーボンを含有する焼結体の高温での電気伝導性を低下させるには、結晶性を低下させたカーボンまたはカーボンを結晶相に固溶させた状態、つまり、X線回折チャート上においてピークが検出されないような状態のカーボンにすればよいことを知見した。

【0012】

ここで、X線回折チャート上でピークが検出できないという意味は、 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 、特に $44 \sim 45^\circ$ でカーボンのピークが検出できないという意味である。なお、上記のように規定したのは、カーボンには種々の結晶系が存在し、特開平9-48668号公報に開示されているように、単に回折角度 $2\theta = 44 \sim 45^\circ$ に出現するピークのみならず、回折角度 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ にピークが出現するカーボンの結晶も考慮しなければならないからである（図3、図4参照）。

【0013】

なお、X線回折のチャートには、ピークのみならずハローの出現も好ましくない。非結晶質体は通常 $2\theta = 15 \sim 40^\circ$ 付近にハローと呼ばれるゆるやかな起伏を持つが、このようなハローが出現するということは、窒化アルミニウム結晶相に非晶質カーボンが侵入していることを意味する。そのため窒化アルミニウムの結晶性を低下させることになり、また、焼結性を阻害して、明度が高くなってしまい、さらには高温での強度低下をも招いてしまう。

【0014】

X線回折チャート上でピークが検出できないようなカーボンとする具体的な方法としては、(1) カーボンを窒化アルミニウム結晶相に固溶させて、カーボンの結

晶に起因するX線回折のピークが出ないようにする方法、(2) 非晶質カーボンを用いる方法、などが考えられる。

【0015】

これらの中では、(2) の非晶質カーボンを用いる方法が好ましい。この理由は、窒化アルミニウム中にカーボンが固溶すると結晶に欠陥が生じて高温での強度低下を招くからである。

【0016】

なお、特開平9-48668号公報では、1850℃にて加熱すると結晶質カーボンが窒化アルミニウム中に固溶してX線回折のピークが消失する現象が記載されているが、特開平9-48668号公報ではあくまでX線回折のピークが44～45°に存在するものを発明として認識しているものであり、本発明のように、X線回折のチャート上にピークが検出できるカーボンとピークができないカーボンを両方有させるという思想は、記載も示唆もされていないのだから、特開平9-48668号公報の記載を理由に本発明の新規性、進歩性がなんら阻却されるものでない。

【0017】

ただし、窒化アルミニウムに非晶質カーボンを添加すると、高温での熱伝導率が低下するという問題が発生する。これは、おそらく非晶質カーボンが粒子界面に介在して熱の伝搬を阻害する障壁となるためと推定している。

そこで、発明者らは、非晶質カーボンを添加する場合には、さらに金属結晶に類似した結晶構造を持ち、かつ、高温での熱伝導率が低下しにくい結晶質のカーボンをも共存させることにした。

【0018】

このように、2種のカーボンを含有させると、高温時の体積抵抗率を少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上に、また高温時の熱伝導率を $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上にすることができ、非晶質カーボン単独添加の問題を克服することができることがわかった。

【0019】

本発明において、X線回折チャートにおいてそのピークが検出されないか検出限

界以下であるカーボンと、そのピークが検出できるカーボンの混合比率は、できれば $1/200 \sim 200/1$ の範囲内、好ましくは $1/100 \sim 100/1$ に調整するのが好ましい。

【0020】

なお、カーボンの比率はレーザラマン分析にて測定する。レーザラマン分析では、結晶質カーボンのピークと非晶質カーボンのピークが分離して出現するため、両者のピーク高さの比率から混合比がわかる。

ただし、両カーボンの添加量の合計量は、 $200 \sim 5000 \text{ ppm}$ にすることが望ましい。 200 ppm 未満では、黒色とは言えず、明度が $N4$ を超えるものとなり、一方、添加量が 5000 ppm を超えると窒化アルミニウムの焼結性が低下するからである。特に、両カーボンの添加量は、 $200 \sim 2000 \text{ ppm}$ にすることが望ましい。

【0021】

本発明において、マトリックスを構成する窒化アルミニウム焼結体中には、焼結助剤を含有することが望ましい。その焼結助剤としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、希土類酸化物を使用することができ、特に CaO 、 Y_2O_3 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Rb_2O_3 が好適である。含有量としては、 $0.1 \sim 10$ 重量%が望ましい。

【0022】

そして、本発明にかかる窒化アルミニウム焼結体は、明度が JIS Z 8721 の規定に基づく値で $N4$ 以下のものにすることが望ましい。この程度の明度を有するものが輻射熱量、隠蔽性に優れるからである。また、このような焼結体は、サーモピュアにより、正確な表面温度測定が可能となる。

【0023】

ここで、明度の N は、理想的な黒の明度を 0 とし、理想的な白の明度を 10 とし、これらの黒の明度と白の明度との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように各色を 10 分割し、 $N0 \sim N10$ の記号で表示したものである。

そして、実際の測定は、 $N0 \sim N10$ に対応する色票と比較して行う。この場合の小数点1位は 0 または 5 とする。

【0024】

本発明の窒化アルミニウム焼結体中には、導電性の金属または導電性セラミックからなる静電チャック用の静電電極が埋設されていてもよい。

図5 (a) は、静電チャックを模式的に示す縦断面図であり、(b) は、(a) に示した静電チャックのA-A線断面図である。

この静電チャック20では、窒化アルミニウム基板3の内部にチャック正負電極層22、23が埋設され、その電極上にセラミック誘電体膜40が形成されている。また、窒化アルミニウム基板3の内部には、抵抗発熱体11が設けられ、シリコンウエハ9を加熱することができるようになっている。なお、窒化アルミニウム基板3には、必要に応じて、RF電極が埋設されていてもよい。

【0025】

また、(b) に示したように、静電チャック20は、通常、平面視円形状に形成されており、窒化アルミニウム基板21の内部に図5に示した半円弧状部22aと櫛歯部22bとからなるチャック正極静電層22と、同じく半円弧状部23aと櫛歯部23bとからなるチャック負極静電層23とが、互いに櫛歯部22b、23bを交差するように対向して配置されている。

【0026】

この静電チャックを使用する場合には、チャック正極静電層22とチャック負極静電層23とにそれぞれ直流電源の+側と-側を接続し、直流電圧を印加する。これにより、この静電チャック上に載置された半導体ウエハが静電的に吸着されることになる。

【0027】

図6および図7は、他の静電チャックにおける静電電極を模式的に示した水平断面図であり、図6に示す静電チャック70では、窒化アルミニウム基板71の内部に半円形状のチャック正極静電層72とチャック負極静電層73が形成されており、図7に示す静電チャック80では、窒化アルミニウム基板81の内部に円を4分割した形状のチャック正極静電層82a、82bとチャック負極静電層83a、83bが形成されている。また、2枚の正極静電層82a、82bおよび2枚のチャック負極静電層83a、83bは、それぞれ交差するように形成され

ている。

なお、円形等の電極が分割された形態の電極を形成する場合、その分割数は特に限定されず、5分割以上であってもよく、その形状も扇形に限定されない。

【0028】

次に、本発明にかかる上記窒化アルミニウム焼結体の製造方法の一例を説明する。

(1) 初めに、非晶質カーボンを製造する。例えば、C、H、Oだけからなる炭化水素、好ましくは糖類（ショ糖やセルロース）を、空气中、300～500℃で焼成することにより、純粋な非晶質カーボンを製造する。

一方、結晶質のカーボンについては、一般的なグラファイトやカーボンブラック等を使用することができる。

【0029】

(2) 次に、上記カーボンとマトリックス成分となる窒化アルミニウム粉末とを混合する。混合する粉末の好ましい大きさは、平均粒径で、0.1～5 μm程度の小さいものがよい。これは、微細なほど焼結性が向上するからである。なお、カーボンの添加量は焼成時に消失する分を考慮して添加する。

また、上記の混合物にはさらに前述の酸化イットリウム（イットリア： Y_2O_3 ）の如き焼結助剤を添加してもよい。

【0030】

上記の(1)、(2)の処理に代え、窒化アルミニウム粉末、バインダー、糖類および溶媒を混合してグリーンシートを作製した後積層し、このグリーンシートの積層体を300～500℃で仮焼成することにより、糖類を非晶質カーボンとしてもよい。また、この場合に、糖類と非晶質カーボンの両方を添加してもよい。なお、溶媒としては、α-テルピネオールや、グリコールなどを用いることができる。

【0031】

(3) 次に、得られた粉末混合物を成形型に入れて成形体としたもの、または、上記グリーンシートの積層体（いずれも仮焼成したもの）を、アルゴン窒素などの不活性雰囲気下に、1700～1900℃、80～200 kg/cm²の条件で

加熱、加圧して焼結する。

【0032】

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、粉末混合物を成形型に入れる際に、発熱体となる金属板（箔）や金属線等を粉末混合物中に埋設したり、積層するグリーンシートのうちの1枚のグリーンシート上に発熱体となる導体ペースト層を形成することにより、窒化アルミニウム焼結体を基板とするセラミックヒータを製造することができる。

また、焼結体を製造した後、その表面（底面）に導体ペースト層を形成し、焼成することによって、底面に発熱体を形成することもできる。

【0033】

さらに、このセラミックヒータの製造時には、発熱体の他、静電チャック等の電極の形状となるように、上記成形体の内部に金属板（箔）等を埋設したり、グリーンシート上に導体ペースト層を形成することにより、ホットプレート、静電チャック、ウエハプローバ、サセプタなどを製造することができる。

【0034】

各種の電極や発熱体を作製するための導体ペーストとしては特に限定されないが、導電性を確保するための金属粒子または導電性セラミックが含有されているほか、樹脂、溶剤、増粘剤などを含むものが好ましい。

【0035】

上記金属粒子としては、例えば、貴金属（金、銀、白金、パラジウム）、鉛、タングステン、モリブデン、ニッケルなどが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの金属は、比較的酸化しにくく、発熱するに十分な抵抗値を有するからである。

上記導電性セラミックとしては、例えば、タングステン、モリブデンの炭化物などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

これら金属粒子または導電性セラミック粒子の粒径は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満と微細すぎると、酸化されやすく、一方、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、焼結しにくくなり、抵抗値が大きくなるからである。

【0037】

上記金属粒子の形状は、球状であっても、リン片状であってもよい。これらの金属粒子を用いる場合、上記球状物と上記リン片状物との混合物であってもよい。

上記金属粒子がリン片状物、または、球状物とリン片状物との混合物の場合は、金属粒子間の金属酸化物を保持しやすくなり、発熱体と窒化物セラミック等との密着性を確実にし、かつ、抵抗値を大きくすることができるため有利である。

【0038】

導体ペーストに使用される樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。また、溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。増粘剤としては、セルロースなどが挙げられる。

【0039】

発熱体用の導体ペーストを焼結体の表面に形成する際には、導体ペースト中に金属粒子のほかに金属酸化物を添加し、金属粒子および金属酸化物を焼結させたものとするのが望ましい。このように、金属酸化物を金属粒子とともに焼結させることにより、窒化アルミニウム焼結体と金属粒子とを密着させることができる。

【0040】

金属酸化物を混合することにより、窒化アルミニウム焼結体と密着性が改善される理由は明確ではないが、金属粒子表面や窒化アルミニウム焼結体の表面は、わずかに酸化されて酸化膜が形成されており、この酸化膜同士が金属酸化物を介して焼結して一体化し、金属粒子と窒化物セラミックとが密着するのではないかと考えられる。

【0041】

上記金属酸化物としては、例えば、酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素 (B_2O_3)、アルミナ、イットリアおよびチタニアからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0042】

これらの酸化物は、発熱体の抵抗値を大きくすることなく、金属粒子と窒化物セラミックとの密着性を改善することができるからである。

【0043】

上記酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素 (B_2O_3)、アルミナ、イットリア、チタニアの割合は、金属酸化物の全量を100重量部とした場合、重量比で、酸化鉛が1~10、シリカが1~30、酸化ホウ素が5~50、酸化亜鉛が20~70、アルミナが1~10、イットリアが1~50、チタニアが1~50であって、その合計が100重量部を超えない範囲で調整されていることが望ましい。

これらの範囲で、これらの酸化物の量を調整することにより、特に窒化アルミニウム焼結体との密着性を改善することができる。

【0044】

上記金属酸化物の金属粒子に対する添加量は、0.1重量%以上10重量%未満が好ましい。また、このような構成の導体ペーストを使用して発熱体を形成した際の面積抵抗率は、1~45 m Ω /□が好ましい。

【0045】

面積抵抗率が45 m Ω /□を超えると、印加電圧量に対して発熱量は大きくなりすぎて、表面に発熱体を設けた窒化アルミニウム基板では、その発熱量を制御しにくいからである。なお、金属酸化物の添加量が10重量%以上であると、面積抵抗率が50 m Ω /□を超えてしまい、発熱量が大きくなりすぎて温度制御が難しくなり、温度分布の均一性が低下する。

【0046】

発熱体が窒化アルミニウム基板の表面に形成される場合には、発熱体の表面部分に、金属被覆層が形成されていることが望ましい。内部の金属焼結体が酸化されて抵抗値が変化するのを防止するためである。形成する金属被覆層の厚さは、0.1~10 μ mが好ましい。

【0047】

金属被覆層を形成する際に使用される金属は、非酸化性の金属であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、ニッケルが好ましい。

なお、発熱体を窒化アルミニウム基板の内部に形成する場合には、発熱体表面が酸化されることがないため、被覆は不要である。

【0048】

【実施例】

(実施例1) $AlN + Y_2O_3$ + 非晶質カーボン + グラファイト

(1) ショ糖を酸化性気流中(空气中)で500℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μm) 100重量部、酸化イットリウム(Y_2O_3 : イットリア、平均粒径0.4 μm) 4重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.04重量部、結晶質グラファイト粉末(東洋炭素社製、GR-1200) 0.05重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150 kg/cm^2 の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。

焼結体中のカーボン量の測定は、焼結体を粉砕し、これを800℃で加熱して発生するCO量を捕集することにより行った。この方法による測定の結果、窒化アルミニウム焼結体中に含まれるカーボンの合計量は800 ppmであった。また、明度は $N=3.5$ であった。

【0049】

(実施例2) AlN + 非晶質カーボン + グラファイト

(1) ショ糖を空气中で500℃に加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径1.1 μm) 100重量部、上記(1)の非晶質カーボン0.06重量部、結晶質グラファイト粉末(東洋炭素社製、GR-1200) 0.03重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150 kg/cm^2 の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボンの合計量は810 ppmで、明度は $N=3.5$ であった。

【0050】

(実施例3) カーボンの固溶

実施例 1 の焼結体を常圧窒素雰囲気中、1850℃で1時間加熱してカーボンの一部を窒化アルミニウム相に固溶させた。

なお、ホットプレス中は、カーボンの固溶はないと考えられる。

また、図 11 には、実施例 1 と実施例 3 の焼結体の強度測定結果を記載している。図 11 に示したように、カーボンの一部が結晶相に固溶した窒化アルミニウム焼結体（実施例 3）は、強度の低下が見られる。そのため、固溶させるよりも非晶質カーボンを利用した方がより有利であると考えられる。

【0051】

なお、強度の測定は、インストロン万能試験機（4507型 ロードセル500 kgf）、温度が25～1000℃の大気中、クロスヘッド速度0.5 mm/分、スパン距離L=30 mm、試験片 厚さt=3.06 mm、幅w=4.03 mmで実施し、以下の数式（1）を用いて3点曲げ強度 σ （kgf/mm²）を算出した。

【0052】

【数1】

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad \dots (1)$$

【0053】

上記計算式（1）中、Pは、試験片が破壊したときの最大荷重（kgf）であり、Lは、下支点間の距離（30 mm）であり、tは、試験片の厚さ（mm）であり、wは、試験片の幅（mm）である。

【0054】

（比較例 1） $AlN + Y_2O_3$

窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製、平均粒径1.1 μm ）100重量部、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ：平均粒径0.4 μm ）4重量部を混合し、これを成形型に入れて窒素雰囲気中、1890℃、圧力150 kg/cm²の条件で3時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は、100 ppm以下であり、明度はN=7.0であった。

【 0 0 5 5 】

(比較例 2) A 1 N + 結晶質カーボン

この比較例は、特開平 9 - 4 8 6 6 8 号公報の記載に従い、バインダーとしてフェノール樹脂粉末を使用した。なお、この従来技術において、上記フェノール樹脂、アクリル系バインダーを分解して得られるカーボンは結晶性のものである。

【 0 0 5 6 】

まず、窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製、平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ ）100 重量部、フェノール樹脂粉末 5 重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中、 1890°C 、圧力 150 kg/cm^2 の条件で 3 時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は 800 ppm であった。

【 0 0 5 7 】

(比較例 3) A 1 N + 非晶質カーボン

(1) ショ糖を空気中で 500°C で加熱して熱分解させ、非晶質カーボンを得た。

(2) 窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製、平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ ）100 重量部、酸化イットリウム (Y_2O_3 : 平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$) 4 重量部、上記 (1) の非晶質カーボン 0.09 重量部を混合し、成形型に入れて窒素雰囲気中において 1890°C 、圧力 150 kg/cm^2 の条件で 3 時間ホットプレスして窒化アルミニウム焼結体を得た。得られた窒化アルミニウム焼結体中のカーボン量は 805 ppm で、明度は $N = 4.0$ であった。

【 0 0 5 8 】

図 1 は、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 について、室温 ~ 500°C までの体積抵抗率の推移について示したものである。この図 1 に示すように、比較例 2 とし示す結晶質カーボンのみが入っている焼結体の例では、体積抵抗率が約 $1/10$ に低下した。

【 0 0 5 9 】

図 2 は、焼結体の熱伝導率の温度依存性を示すものであるが、比較例 3 とし示した非晶質カーボンのみが入っている例は、熱伝導率が $40 \text{ W/m} \cdot \text{k}$ に低下し

た。

また、図3は、実施例1の焼結体のX線回折チャートであり、図10は、比較例3の焼結体のX線回折チャートである。実施例1（図3）では、結晶質のカーボンを使用しているため、結晶質カーボンに由来するピークを観察することができるのに対し、比較例3（図10）では、非晶質のカーボンを使用しているため、窒化アルミニウム結晶以外の物質に由来するピークを観察することができない。

【0060】

また、実施例1～3および比較例1～3の焼結体について、ホットプレート上で500℃まで加熱し、表面温度をサーモビュア（日本データム株式会社製 IR 162012-0012）、JIS-C-1602（1980）K型熱電対で測定し、両者の温度差を調べた。なお、熱電対で測定した温度とのずれ量が多いほど、サーモビュアの温度誤差が多いと言える。

その結果、実施例1では温度差0.8℃、実施例2では温度差0.9℃、実施例3では温度差1℃、比較例1では温度差23℃、比較例2では温度差0.8℃、比較例3では温度差0.9℃であった。

【0061】

上記測定において、体積抵抗率と熱伝導率とは次のように測定した。

(1) 体積抵抗率：焼結体を切削加工することにより、直径10mm、厚さ3mmの形状に切出し、三端子（主電極、対電極、ガード電極）を形成し、直流電圧を加え、1分間充電した後のデジタルエレクトロメーターに流れる電流（I）を読んで、試料の抵抗（R）を求め、抵抗（R）と試料の寸法から体積抵抗率（ ρ ）を下記の計算式（2）で計算した。

【0062】

【数2】

$$\rho = \frac{\varepsilon}{t} \times R = \frac{S}{t} \times \frac{V}{I} \dots (2)$$

【0063】

上記計算式（2）において、tは試料の厚さである。また、Sは、下記の計算式（3）および（4）により与えられる。

【0064】

【数3】

$$D_0 = 2r_0 = \frac{D_1 + D_2}{2} = 1.525 \text{ cm} \quad \dots (3)$$

【0065】

【数4】

$$S = \frac{\pi D_0^2}{4} = 1.83 \text{ cm}^2 \quad \dots (4)$$

【0066】

なお、上記計算式(3)および(4)において、 r_1 は主電極の半径、 r_2 はガード電極の内径(半径)、 r_3 はガード電極の外径(半径)、 D_1 は主電極の直径、 D_2 はガード電極の内径(直径)、 D_3 はガード電極の外径(直径)であり、本実施例においては、 $2r_1 = D_1 = 1.45 \text{ cm}$ 、 $2r_2 = D_2 = 1.60 \text{ cm}$ 、 $2r_3 = D_3 = 2.00 \text{ cm}$ である。

【0067】

(2) 熱伝導率：

a. 使用機器

リガクレーザーフラッシュ法熱定数測定装置

LF/TCM-FA8510B

b. 試験条件

温度・・・常温、200℃、400℃、500℃、700℃

雰囲気・・・真空

c. 測定方法

・比熱測定における温度検出は、試料裏面に銀ペーストで接着した熱電対(プラチネル)により行った。

・常温比熱測定はさらに試料上面に受光板(グラッシーカーボン)をシリコングリースを介して接着した状態で行い、試料の比熱(C_p)は、下記の計算式(5)により求めた。

【0068】

【数5】

$$C_p = \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} - C_{p_{G.c}} \cdot W_{G.c} - C_{p_{S.G}} \cdot W_{S.G} \right] \frac{1}{W} \cdots (5)$$

【0069】

上記計算式(5)において、 ΔQ は、入力エネルギー、 ΔT は、試料の温度上昇の飽和値、 $C_{p_{G.c}}$ は、グラッシーカーボンの比熱、 $W_{G.c}$ は、グラッシーカーボンの重量、 $C_{p_{S.G}}$ は、シリコングリースの比熱、 $W_{S.G}$ は、シリコングリースの重量、 W は、試料の重量である。

【0070】

(実施例4) 応用例、ウエハプロバ(図8、図9)

(1) 窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製、平均粒径 $1.1 \mu m$) 100重量部、イットリア(平均粒径 $0.4 \mu m$) 4重量部、ショ糖0.2重量部、グラファイト0.05重量部および1-ブタノールおよびエタノールからなるアルコール53重量部を混合した組成物を、ドクターブレード法を用いて成形することにより厚さ $0.47 mm$ のグリーンシート30を得た。

(2) このグリーンシート30を $80^\circ C$ で5時間乾燥した後、パンチングを行い、発熱体と外部端子ピンと接続するためのスルーホール用貫通孔を設けた。

【0071】

(3) 平均粒子径 $1 \mu m$ のタングステンカーバイド粒子100重量部、アクリル系バインダ3.0重量部、 α -テルピネオール溶媒3.5重量部、分散剤0.3重量部を混合して導電性ペーストAを調製した。また、平均粒子径 $3 \mu m$ のタングステン粒子100重量部、アクリル系バインダ1.9重量部、 α -テルピネオール溶媒3.7重量部、分散剤0.2重量部を混合して導電性ペーストBを調製した。

【0072】

(4) グリーンシート30の表面に、上記導電性ペーストAをスクリーン印刷法により印刷し、格子状のガード電極用印刷層50およびグランド電極用印刷層60を形成した。

また、外部端子接続用ピンと接続するための上記スルーホール用貫通孔に導電性ペーストBを充填してスルーホール用充填層160、170を形成した。

そして、導電性ペーストが印刷されたグリーンシート30および印刷がされていないグリーンシート30'を50枚積層し、130℃、80kg/cm²の圧力で一体化した(図8(a))。

(5) 一体化させた積層体を600℃で5時間脱脂し、その後、1890℃、圧力150kg/cm²の条件で3時間ホットプレスし、厚さ3mmの窒化アルミニウム板状体を得た。この板状体を直径230mmの円状に切り出して窒化アルミニウム基板3とした(図8(b))。なお、スルーホール16、17の大きさは直径0.2mm、深さ0.2mmであった。また、ガード電極5、グランド電極6の厚さは10μm、ガード電極5の焼結体厚み方向での形成位置は発熱体から1mmのところ、一方、グランド電極6の焼結体厚み方向での形成位置は、チャック面1aから1.2mmであった。

【0073】

(6) 上記(4)で得た窒化アルミニウム基板3を、ダイヤモンド砥石で研磨した後、マスクを載置し、ガラスビーズのブラスト処理によって、表面に熱電対取り付け用凹部(図示せず)およびウエハ吸着用の溝7(幅0.5mm、深さ0.5mm)を形成した(図8(c))。

(7) さらに、溝7を形成したチャック面1aに対向する裏面に導電性ペーストを印刷して発熱体用のペースト層を形成した。この導電性ペーストは、プリント配線板のスルーホール形成に用いられている徳力化学研究所製のソルベストPS603Dを使用した。すなわち、この導電性ペーストは、銀/鉛ペーストであり、酸化鉛、酸化亜鉛、シリカ、酸化ホウ素、アルミナからなる金属酸化物(それぞれの重量比率は、5/55/10/25/5)を銀の量に対して7.5重量%含むものである。

なお、この導電性ペースト中の銀としては、平均粒径4.5μmのリン片状のものを用了。

【0074】

(8) 裏面に導電性ペーストを印刷して発熱体41を形成した窒化アルミニウム

基板（ヒータ板）3を780℃で加熱焼成して、導電ペースト中の銀、鉛を焼結させるとともに窒化アルミニウム基板3に焼き付け、発熱体41を形成した（図8（d））。次いで、この窒化アルミニウム基板3を、硫酸ニッケル30g/l、ほう酸30g/l、塩化アンモニウム30g/l、ロッシェル塩60g/lを含む水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴中に浸漬して、上記導電性ペーストからなる発熱体41の表面に、さらに厚さ1μm、ホウ素の含有量が1重量%以下であるニッケル層410を析出させて発熱体41を肥厚化させ、その後120℃で3時間の熱処理を行った。

こうして得られたニッケル層410を含む発熱体41は、厚さが5μm、幅2.4mmであり、面積抵抗率が7.7mΩ/□であった。

（9）溝7が形成されたチャック面1aに、スパッタリング法にてTi、Mo、Niの各層を順次積層した。このスパッタリングは、装置として日本真空技術株式会社製のSV-4540を用い、気圧：0.6Pa、温度：100℃、電力：200W、処理時間：30秒～1分の条件で行い、スパッタリングの時間は、スパッタリングする各金属によって調整した。

得られた膜は、蛍光X線分析計の画像からTiは0.3μm、Moは2μm、Niは1μmであった。

【0075】

（10）上記（9）で得られた窒化アルミニウム基板3を、硫酸ニッケル30g/l、ほう酸30g/l、塩化アンモニウム30g/l、ロッシェル塩60g/lを含む水溶液からなる無電解ニッケルめっき浴に浸漬して、チャック面1aに形成されている溝7の表面に、ホウ素の含有量が1重量%以下のニッケル層（厚さ7μm）を析出させ、120℃で3時間熱処理した。

さらに、上記窒化アルミニウム基板3表面（チャック面側）にシアン化金カリウム2g/l、塩化アンモニウム75g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/lからなる無電解金めっき液に93℃の条件で1分間浸漬して、窒化アルミニウム基板3のチャック面側のニッケルめっき層上に、さらに厚さ1μmの金めっき層を積層してチャックトップ導体層2を形成した（図9（e））。

(11) 次いで、溝 7 から裏面に抜ける空気吸引孔 8 をドリル加工して穿孔し、さらにスルーホール 16、17 を露出させるための袋孔 180 を設けた (図 9 (f))。この袋孔 180 に Ni-Au 合金 (Au 81.5 wt%、Ni 18.4 wt%、不純物 0.1 wt%) からなる金ろうを用い、970℃で加熱リフローさせてコパール製の外部端子ピン 19、190 を接続させた (図 9 (g))。また、上記発熱体 41 に半田合金 (錫 9/鉛 1) を介してコパール製の外部端子ピン 191 を形成した。

(12) 温度制御のために、複数の熱電対を上記凹部に埋め込み (図示せず)、ウエハプローバつきヒータとした。

【0076】

(13) この後、通常は、上記ウエハプローバ付きヒータをステンレス鋼製の支持台上にセラミックファイバー (イビデン製、商品名、イビウール) からなる断熱材を介して固定し、その支持台上には冷却ガスの噴射ノズルを設けて該ウエハプローバの温度調製を行うようにする。

なお、このウエハプローバ付きヒータは、空気吸引孔 8 からの空気を吸引して、該ヒータ上に載置されるウエハを吸着支持する。

なお、このようにして製造したウエハプローバつきヒータは、明度が $N=3.5$ を示し、輻射熱量が多く、しかも、内部のガード電極 2 やグランド電極 3 の隠蔽性にも優れる。

【0077】

(実施例 5) 応用例、発熱体および静電チャック用静電電極を内部に有するセラミックヒータ (図 5)

(1) 窒化アルミニウム粉末 (トクヤマ社製、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$) 100 重量部、イットリア (平均粒径: $0.4\mu\text{m}$) 4 重量部、実施例 1 で得られた非晶質カーボン 0.04 重量部、結晶質グラファイト粉末 0.05 重量部、分散剤 0.5 重量部、ショ糖 0.2 重量部、グラファイト 0.05 重量部および 1-ブタノールとエタノールとからなるアルコール 53 重量部を混合したペーストを用い、ドクターブレード法による成形を行って、厚さ 0.47mm のグリーンシートを得た。

【0078】

(2) 次に、このグリーンシートを80℃で5時間乾燥させた後、パンチングにより直径1.8mm、3.0mm、5.0mmの半導体ウエハ支持ピンを挿入する貫通孔となる部分、外部端子と接続するためのスルーホールとなる部分を設けた。

【0079】

(3) 平均粒子径1 μ mのタングステンカーバイト粒子100重量部、アクリル系バインダ3.0重量部、 α -テルピネオール溶媒3.5重量部および分散剤0.3重量部を混合して導体ペーストAを調製した。

平均粒子径3 μ mのタングステン粒子100重量部、アクリル系バインダ1.9重量部、 α -テルピネオール溶媒3.7重量部および分散剤0.2重量部を混合して導体ペーストBを調製した。

この導電性ペーストAをグリーンシートにスクリーン印刷で印刷し、導体ペースト層を形成した。印刷パターンは、同心円パターンとした。また、他のグリーンシートに図5に示した形状の静電電極パターンからなる導体ペースト層を形成した。

【0080】

さらに、外部端子を接続するためのスルーホール用の貫通孔に導体ペーストBを充填した。

上記処理の終わったグリーンシートに、さらに、タングステンペーストを印刷しないグリーンシートを上側（加熱面）に37枚、下側に13枚、130℃、80kg/cm²の圧力で積層した。

【0081】

(4) 次に、得られた積層体を窒素ガス中、600℃で5時間脱脂し、1890℃、圧力150kg/cm²で3時間ホットプレスし、厚さ3mmの窒化アルミニウム板状体を得た。これを230mmの円板状に切り出し、内部に厚さ6 μ m、幅10mmの発熱体および静電電極を有する窒化アルミニウム製の板状体とした。この焼結体中の炭素量は、実施例1と同様の測定法で測定した結果、810ppmであった。

【0082】

(5) 次に、(4) で得られた板状体を、ダイヤモンド砥石で研磨した後、マスクを載置し、SiC等によるブラスト処理で表面に熱電対のための有底孔（直径：1.2mm、深さ：2.0mm）を設けた。

【0083】

(6) さらに、スルーホール用の貫通孔の一部をえぐり取って凹部とし、この凹部にNi-Auからなる金ろうを用い、700℃で加熱リフローしてコパル製の外部端子を接続させた。

なお、外部端子の接続は、タングステンの支持体が3点で支持する構造が望ましい。接続信頼性を確保することができるからである。

【0084】

(8) 次に、温度制御のための複数の熱電対を有底孔に埋め込み、静電チャック付きセラミックヒータの製造を完了した。

このようにして製造した静電チャック付きヒータは、明度が $N=3.5$ を示し輻射熱量が多く、しかも、内部の抵抗発熱体や静電電極の隠蔽性にも優れる。

【0085】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明にかかる窒化アルミニウム焼結体は、相互補完的な2種のカーボンを含有することから、電極パターンの隠蔽性およびサーモビュアによる温度測定精度に優れる他、高温での体積抵抗率および熱伝導率にも優れ、かつ明度の低い窒化アルミニウム焼結体となる。

従って、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、例えば、ホットプレート、静電チャック、ウエハプローバ、サセプタなどの基板として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例および比較例におけるセラミック基板成分と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図2】

実施例および比較例における焼結体の熱伝導率の影響を示すグラフである。

【図 3】

本発明の焼結体の X 線回折チャートである。

【図 4】

従来の焼結体の X 線回折チャートである。

【図 5】

(a) は、静電チャックを模式的に示す縦断面図であり、(b) は、(a) に示した静電チャックの A-A 線断面図である。

【図 6】

静電チャックに埋設されている静電電極の別の一例を模式的に示す水平断面図である。

【図 7】

静電チャックに埋設されている静電電極の更に別の一例を模式的に示す水平断面図である。

【図 8】

窒化アルミニウム焼結体からなるウエハプロバの製造工程の説明図である。

【図 9】

窒化アルミニウム焼結体からなるウエハプロバの製造工程の説明図である。

【図 10】

比較例の焼結体の X 線回折チャートである。

【図 11】

実施例および比較例における曲げ強度の温度依存性を示すグラフである。

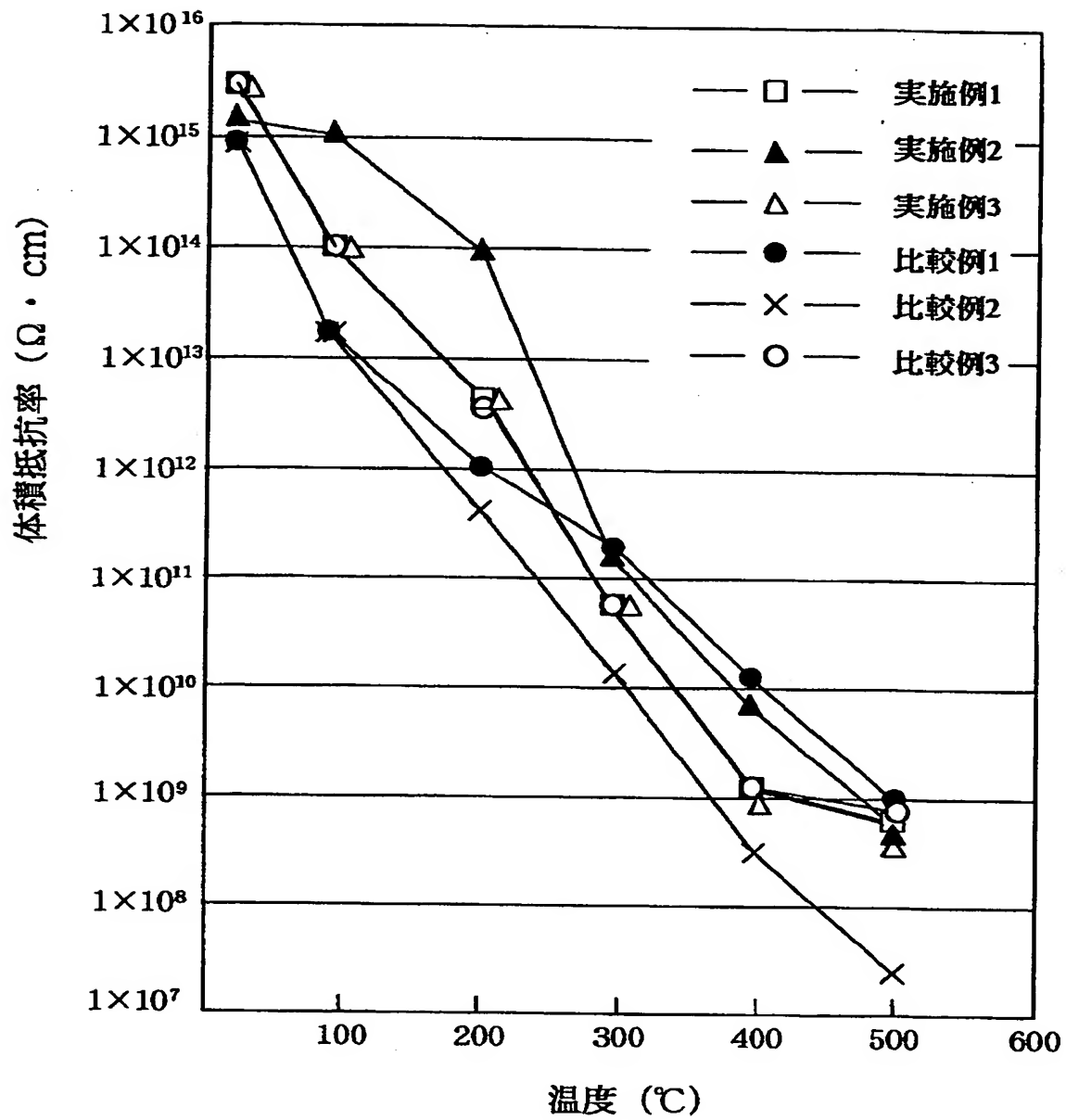
【符号の説明】

- 2 チャックトップ導体層
- 3 窒化アルミニウム基板
- 5 ガード電極
- 6 グランド電極
- 7 溝
- 8 空気吸引孔
- 16、17 スルーホール

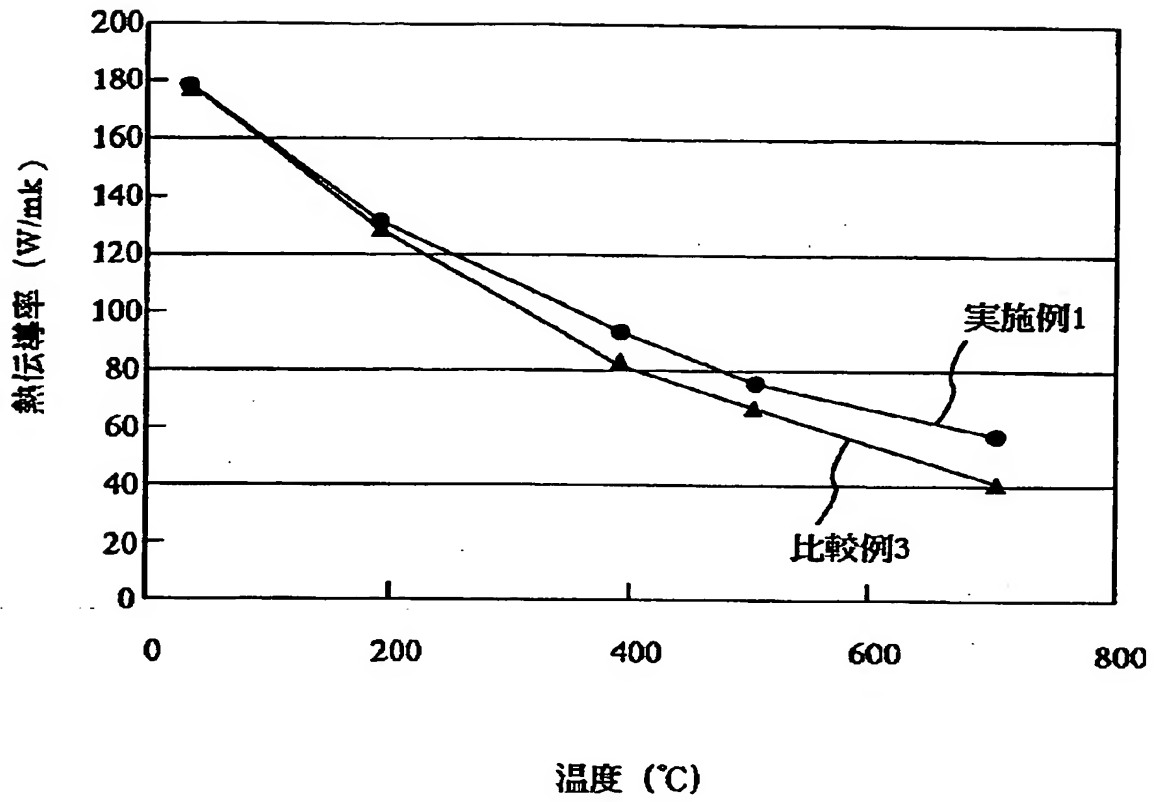
- 1 9、1 9 0、1 9 1 外部端子ピン
- 2 0、7 0、8 0 静電チャック
- 2 1、7 1、8 1 窒化アルミニウム基板
- 2 2、7 2、8 2 a、8 2 b チャック正極静電層
- 2 3、7 3、8 3 a、8 3 b チャック負極静電層
- 4 1 発熱体
- 1 8 0 袋孔

【書類名】 図面

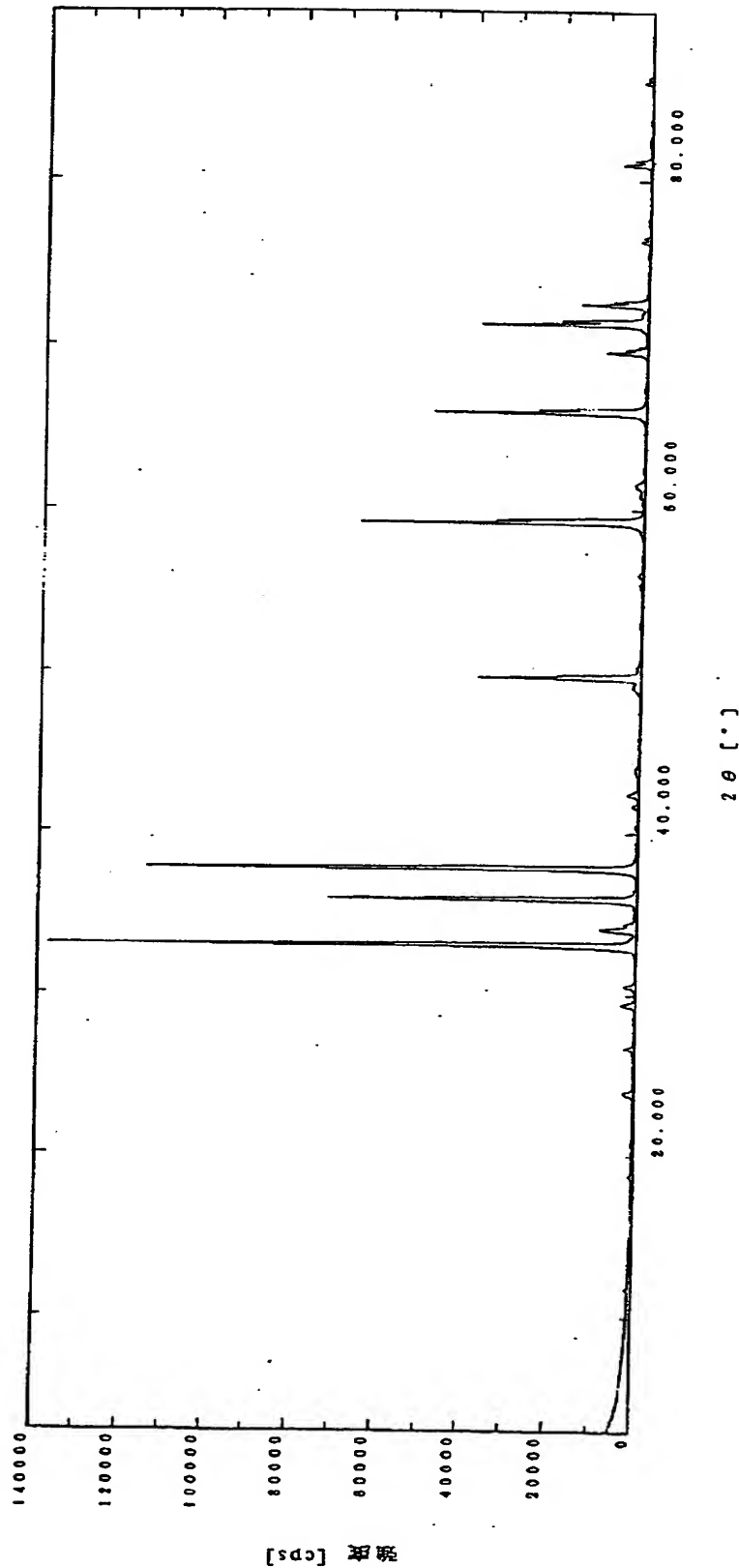
【図 1】



【図 2】

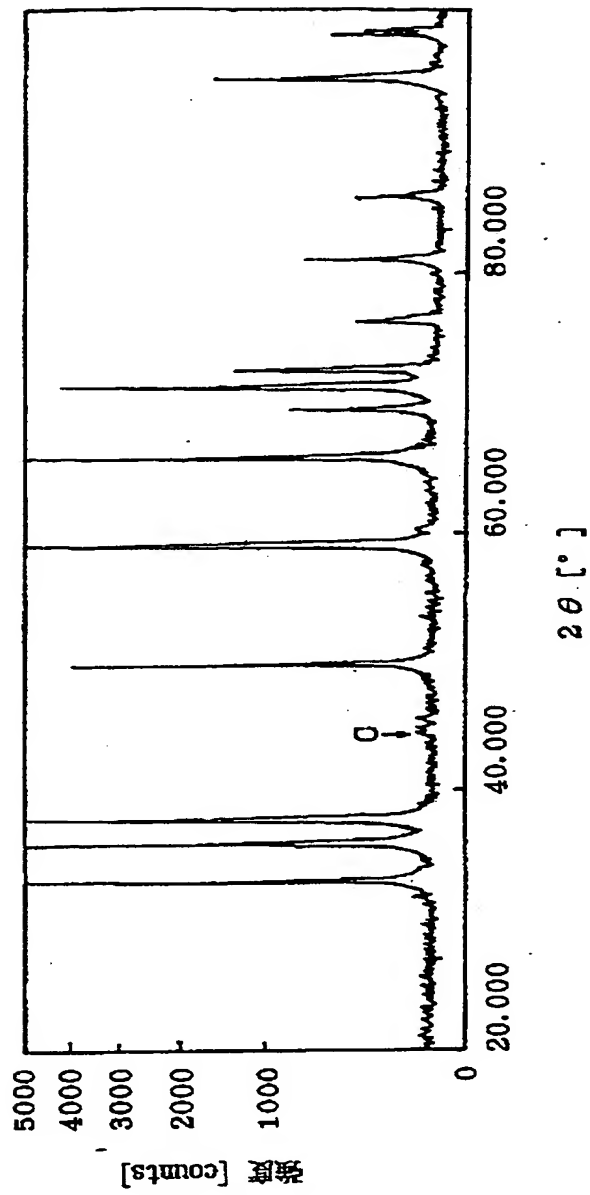


【図3】

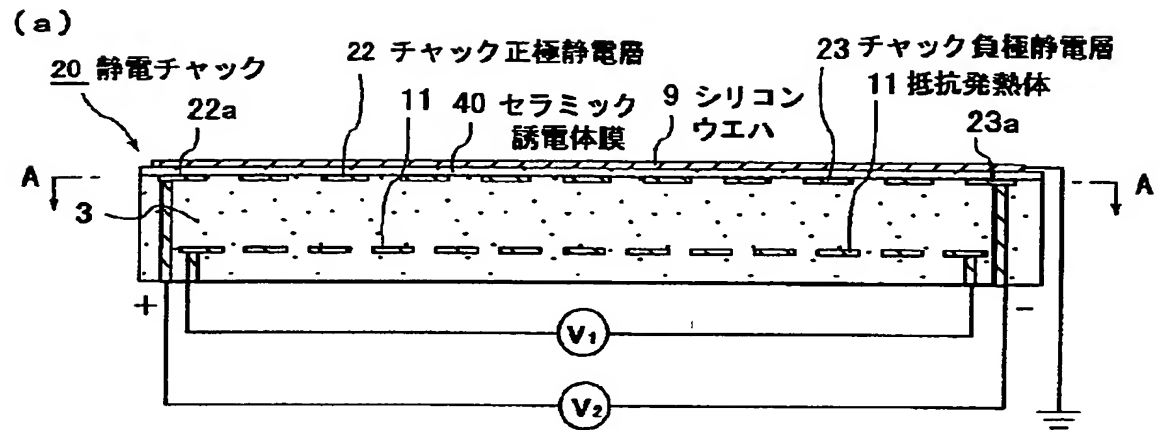


サンプリング名	内	X線	Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	カウンタ	シンチレーションカウンタ
ファイル	T990803.0340	ゴニオメータ	RINT2000 広角ゴニオメータ		
コメント	広角測定	フィット	標準試料ホルダー		
測定日	03-Jun-99 16:50	フィット	使用しない		
測定者	RINT	インデントメモ			
		カウンタメモ	全自動モノクロメータ		
		発散スリット	"Idg."	走査モード	連続
		散乱スリット	"Idg."	スキャンスピード	2.000 °/min.
		受光スリット	"0.3mm"	スキャンステップ	0.020 °
				走査軸	2θ/θ
				走査範囲	3.000 ~ 90.000 °
				θoffset	0.000 °

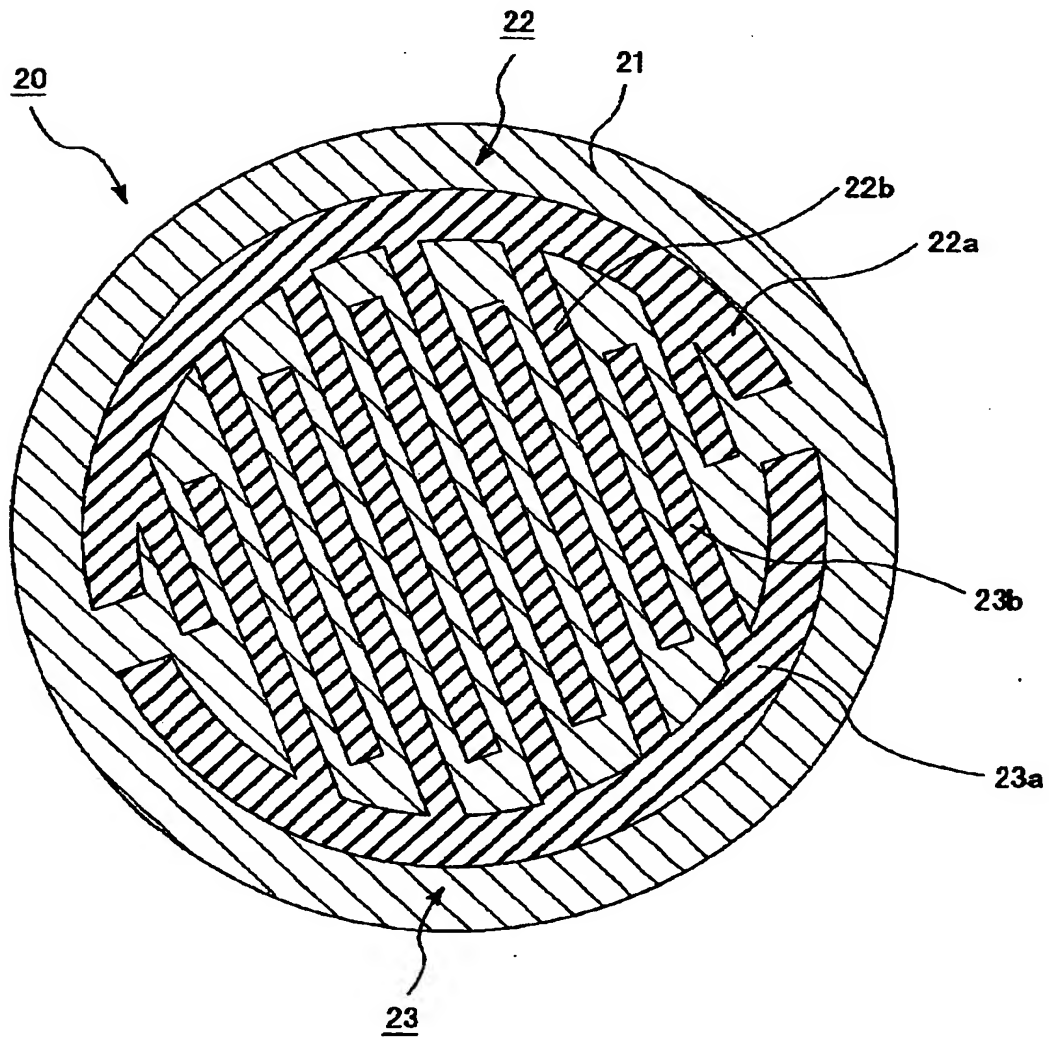
【図 4】



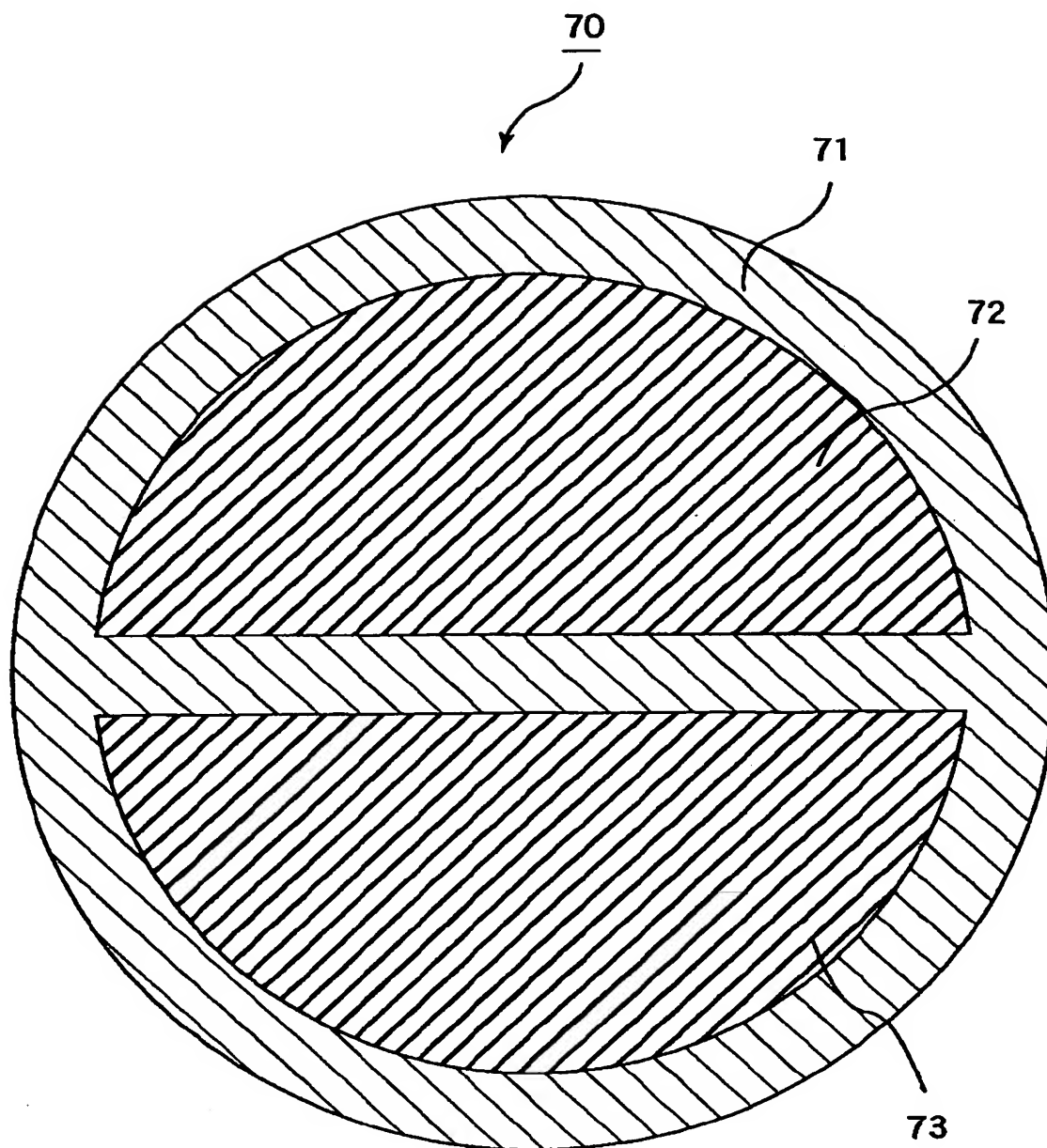
【図 5】



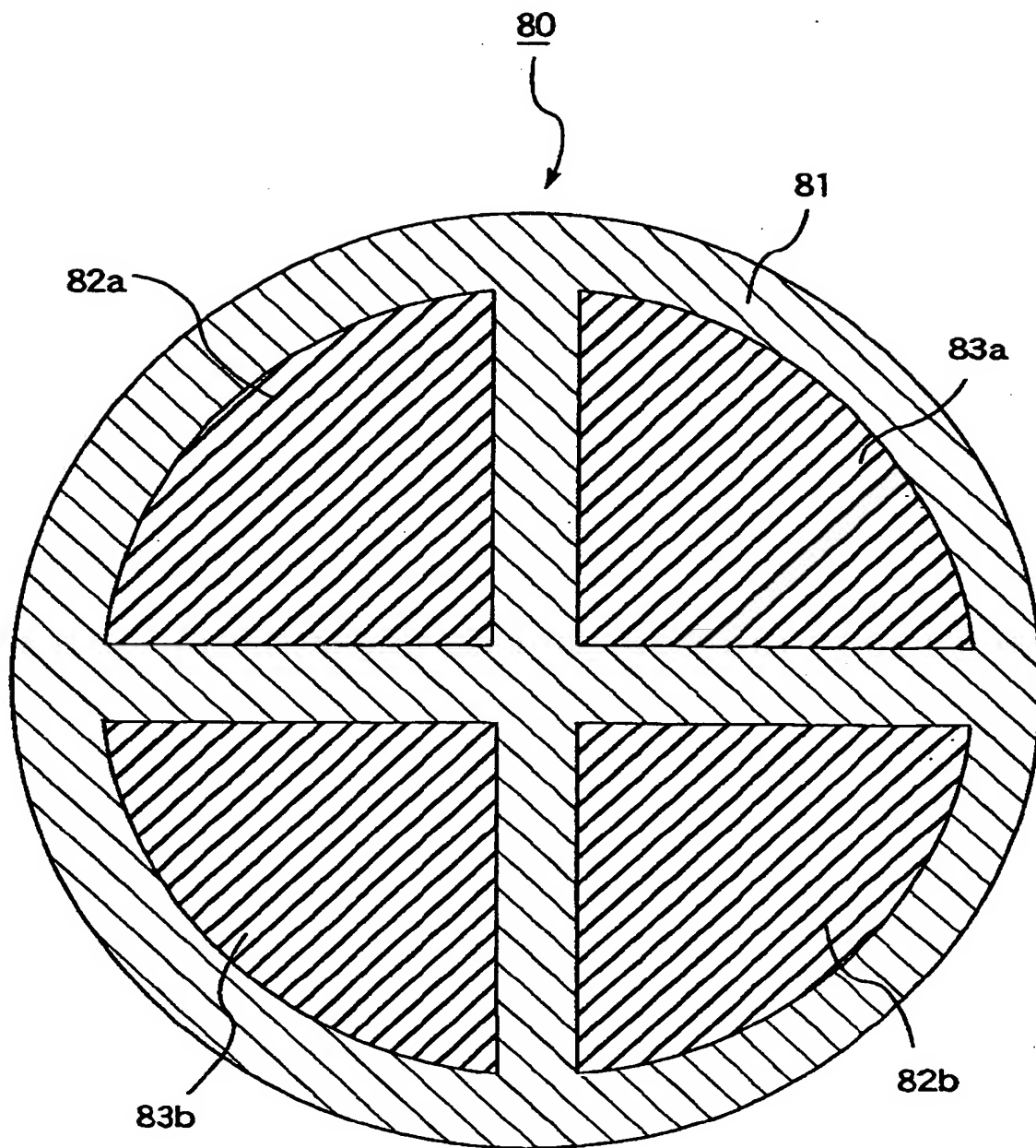
(b)



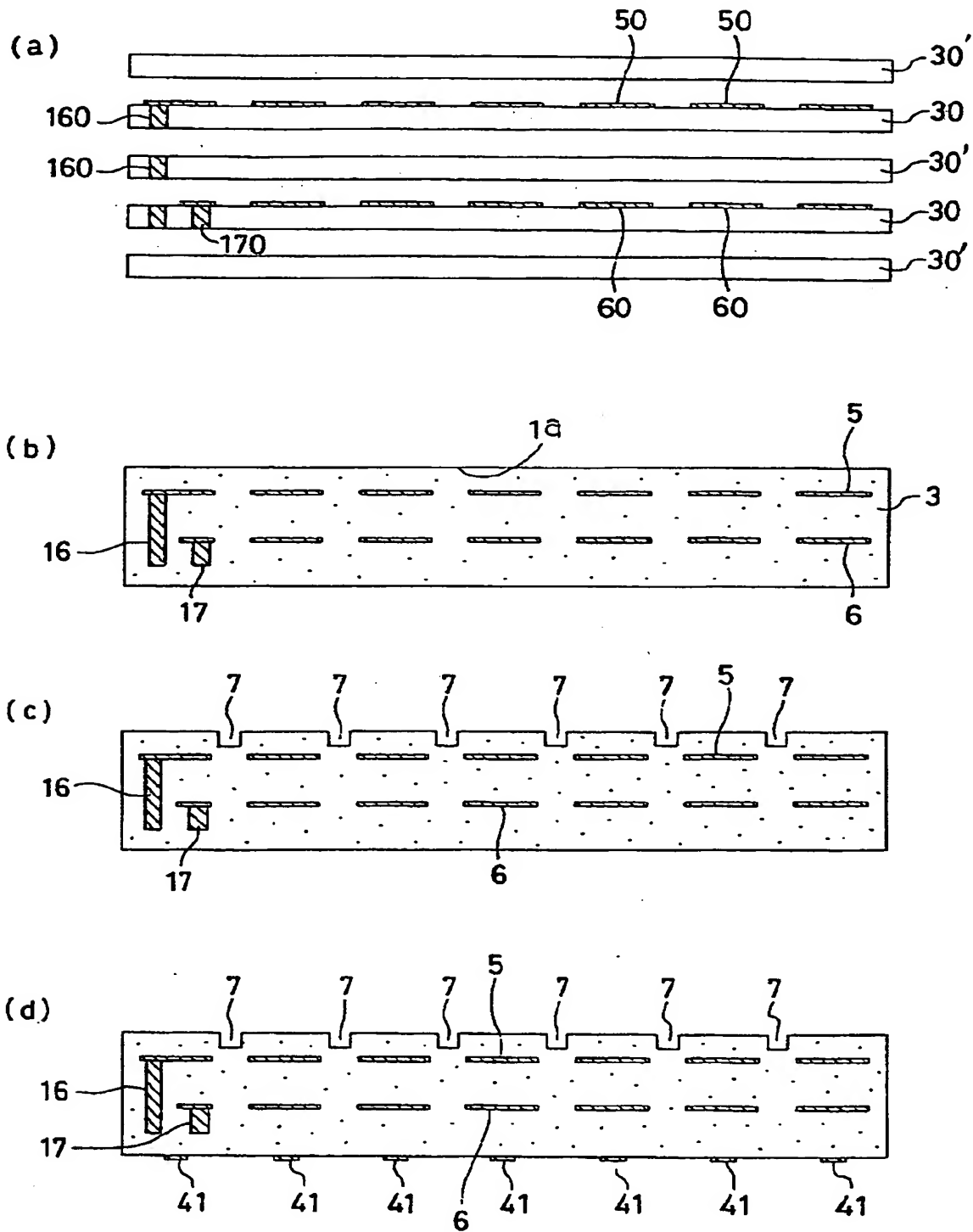
【図 6】



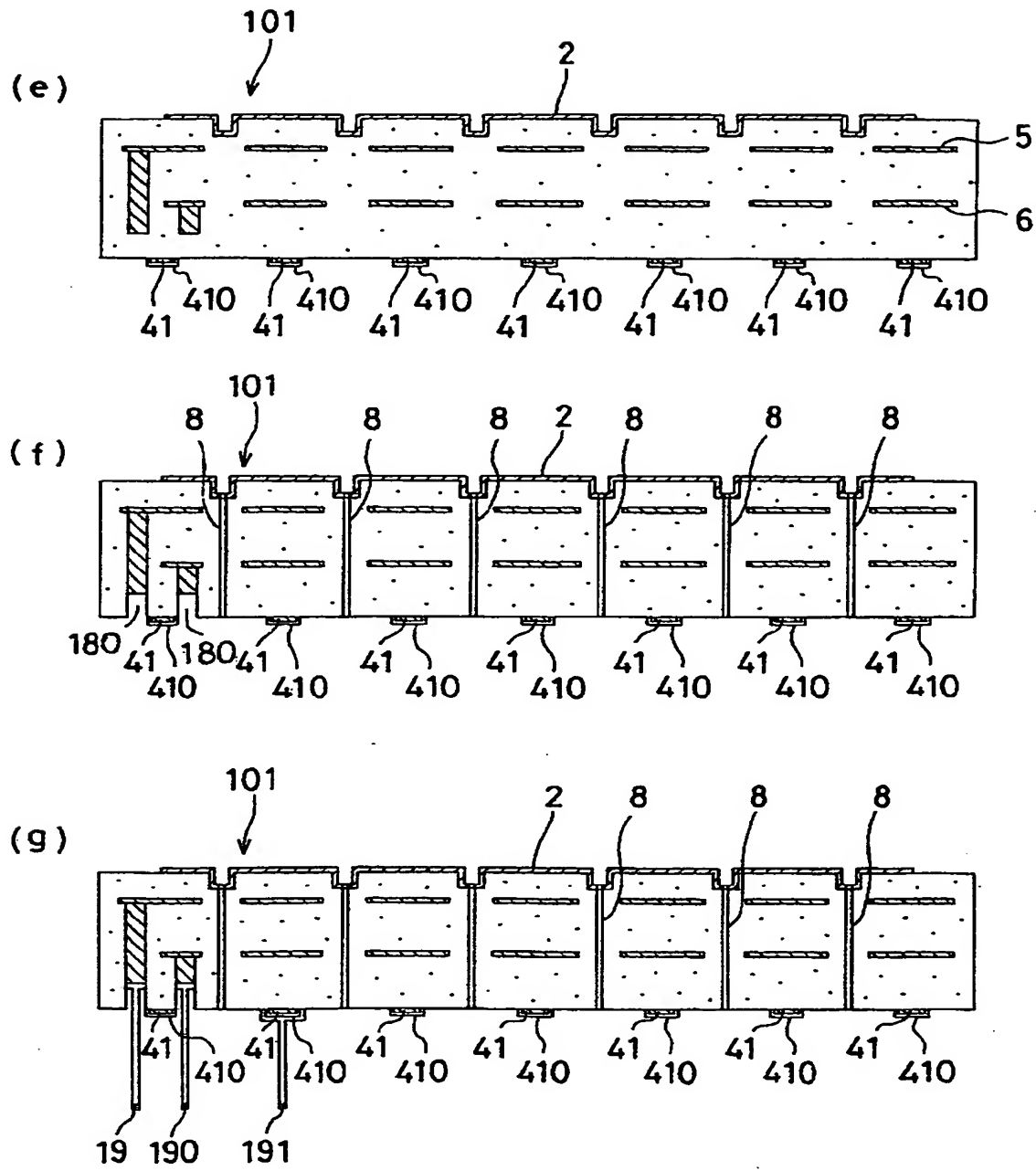
【図 7】



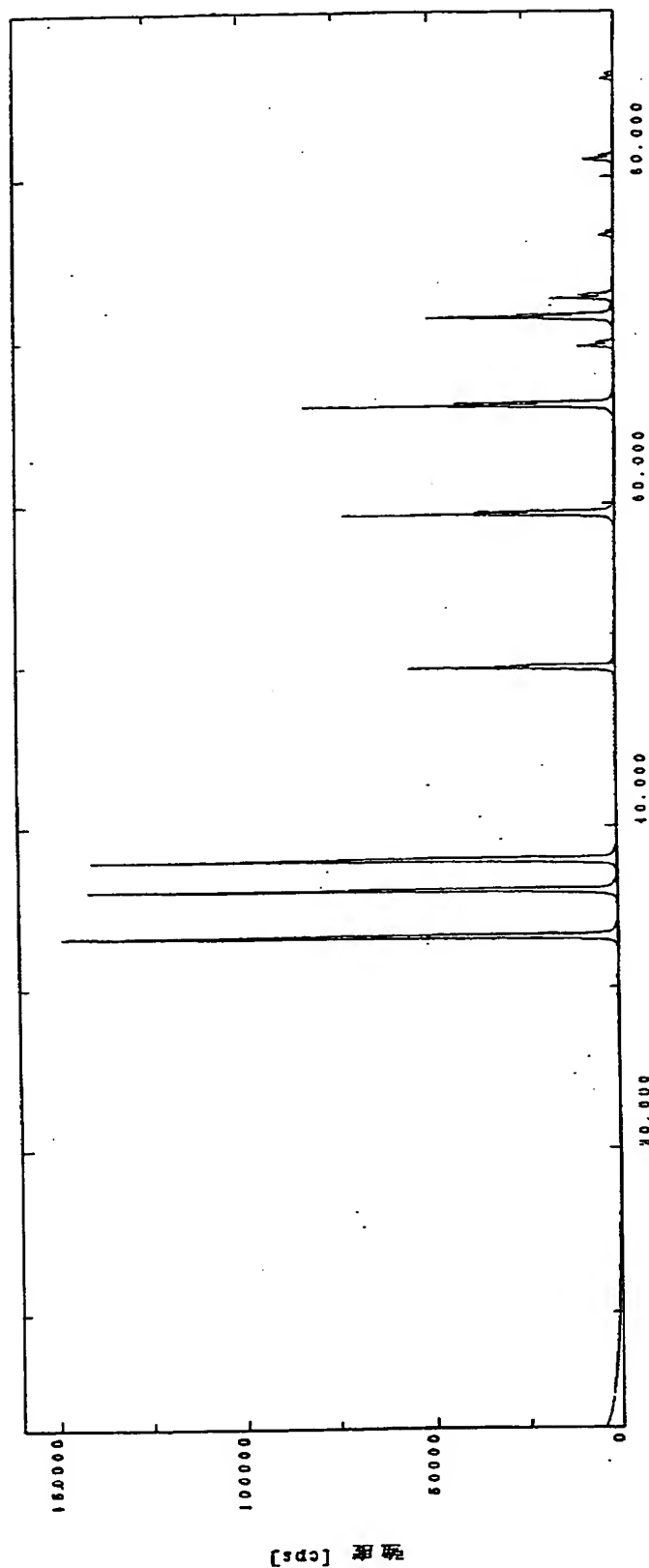
【図 8】



【図 9】



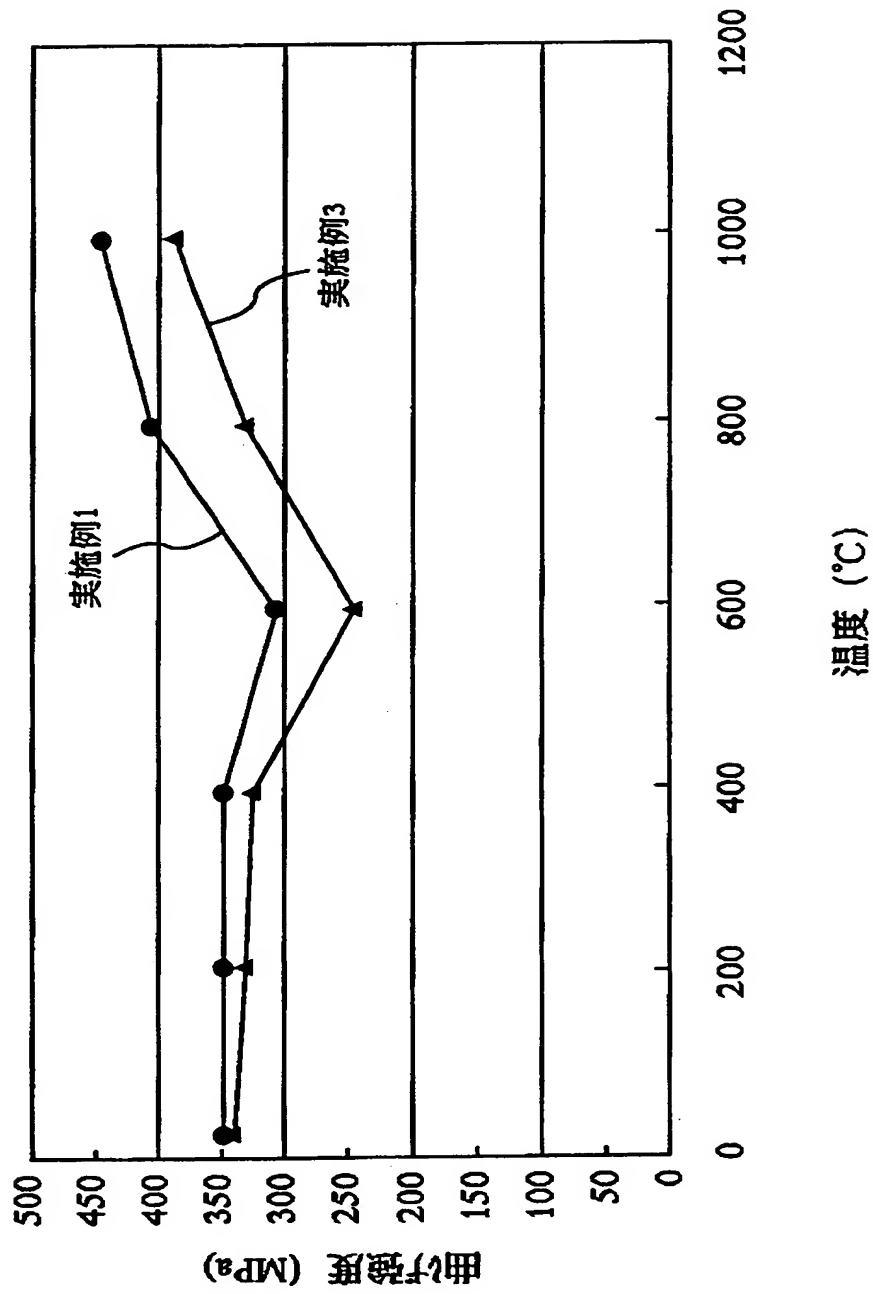
【図 10】



2θ [°]

サンプリ名	外	X線	Cu K-ALPHA1 / 50 kV / 300 mA	カウンタ	シンチレーションカウンタ
ファイル	T990603.0339	コンディタ	RINT2000 広角ゴニオメータ		
コメント	広角測定	ワット	標準試料ホルダー		
測定日	03-Jun-99 15:59	ワット	使用しない		
測定者	RINT	インテグレーション		定数モード	連続
		検出器	金銀動モノクロメータ	スキャンスピード	2.000 °/min.
		分散スリット	"1deg."	スキャンステップ	0.030 °
		散乱スリット	"1deg."	定数軸	2θ/θ
		受光スリット	"0.3mm"	定数範囲	3.000 ~ 90.000 °
				オフセット	0.000 °

【図 1 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温時での体積抵抗率が少なくとも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、しかも高温時の熱伝導率として 60 W 以上を確保することができ、更には隠蔽性、大輻射熱量、および、サーモビュアによる測定精度を保証することができる窒化アルミニウム焼結体を提供すること。

【解決手段】 窒化アルミニウムからなるマトリックス中に、X線回折チャート上ではピークが検出できないか検出限界以下であるカーボンと、ピークが検出できるカーボンの両方を含有することを特徴とするカーボン含有窒化アルミニウム焼結体。

【選択図】 図 9

特平 11-355551

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第355551号
受付番号	59901221285
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成11年12月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年12月15日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名 イビデン株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)